

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-011149

(43)Date of publication of application : 27.01.1979

(51)Int.Cl.

C09J 3/14
C08F220/10
// C08L 33/06

(21)Application number : 52-121858

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 13.10.1977

(72)Inventor : MASUHARA HIDEKAZU
NAKABAYASHI NORIO
TAKEYAMA MORIO**(54) ADHESIVE COMPOSITION****(57)Abstract:**

PURPOSE: 4-Methacryloyloxyethyl trimellitate is incorporated with vinyl monomers and a radical initiator of photosensitizer to produce said coating adhesive suitable for dental, metal and primer coating because of its high adhesion and water resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—61471

⑪ Int. Cl.³

C 09 J 3/14

C 08 L 33/26

識別記号

庁内整理番号

7016—4 J

7133—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 歯科用接着組成物

第二2F—2

⑮ 特 願 昭54—137183

⑯ 出 願 昭54(1979)10月24日

⑰ 発 明 者 林 聰

平塚市田村5515番地サンシャイ
ン平塚409号

⑱ 発 明 者 紀藤信哉

平塚市平塚3709—1 ハイム大和

⑲ 発 明 者 三宅幹雄

神奈川県中郡二宮町山西40コー
ポ神崎201

⑳ 出 願 人 ライオン歯磨株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7
号

㉑ 代 理 人 弁理士 小島隆司 外1名

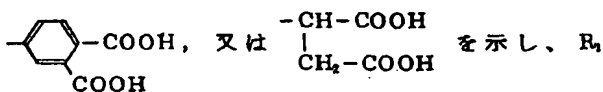
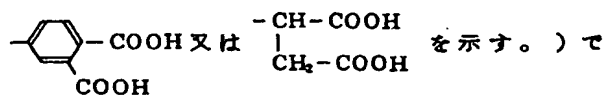
明 細 書

1. 発明の名称

歯科用接着組成物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 (I)

(但し、 R_1 が水素原子の場合、 R_2 はがメチル基の場合、 R_2 は $\text{—} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{—} \text{COOH}$,示される化合物又はこの化合物の重合体もし
くはこの化合物と他の重合性モノマーとの共重合体を含有してなり、硬化させることによ
り歯質と接着させることを特徴とする歯科用
接着組成物。2. 一般式 (I) で示される化合物が N—3,4—ジカ
ルボキシフェニルアクリルアミド、又は N—
4—カルボキシ—3—ヒドロキシフェニルメ
タクリルアミドである特許請求の範囲第1項
記載の歯科用接着組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は歯科用接着組成物に関し、更に詳細に
はそれ自体接着性の歯科用充填剤、或いは歯列矯
正用接着剤等として、また通常のコンポジット・
レジン等の充填物や矯正用接着剤等と歯牙との接
着を高める接着剤として用いることができる歯科
用接着組成物に関する。近年、う蝕にかかった歯の治療に対し、リン酸
亜鉛セメント、ケイ酸セメントなどの歯科用セメ
ントに替るものとしてコンポジット・レジンは開
発され、最近では長期間に亘つて安定で、吸水及
び崩壊性も少なく、天然歯と見分けられないよう

な色調のものも作られるようになった。

しかし、コンポジット・レジンとは歯のエナメル質、象牙質と本質的には接着しないので、長期間の内には歯質と充填したコンポジット・レジンの間に隙間が生じ、二次う蝕を起し易く、やがてはコンポジット・レジンが脱落してしまう結果も生じる。

従来、このようなコンポジット・レジンと窩壁との接着を向上させるものとして種々の接着向上剤（接着性ライナー）が開発され、また接着性のう蝕予防充填剤、歯列矯正用接着剤等、歯質に対し接着することを目的とした歯科用接着組成物が種々に亘り提案されているが、口腔内での耐久性や使用時の操作性等問題があるものが多く、口腔内のように湿潤し、しかも温度変化の激しい環境下で長期間に亘つて歯牙に強く接着するものは少ない。

本発明者らは上記事情に鑑み、歯牙に対し強い接着力を有する歯科用接着組成物につき鋭意研究を行なつた結果、下記一般式(1)の化合物

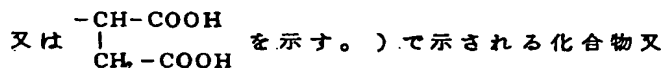
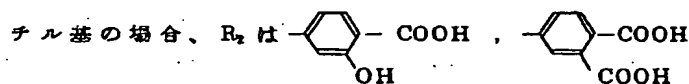
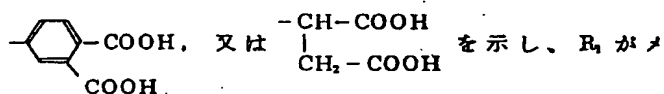
3

の目的に好適であることを知見し、本発明をなすに至つたものである。

、即ち、本発明は一般式(1)



（但し、 R_1 は水素原子の場合、 R_2 は

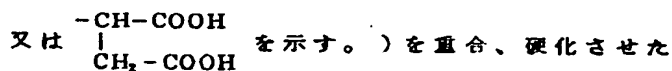
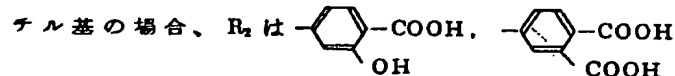
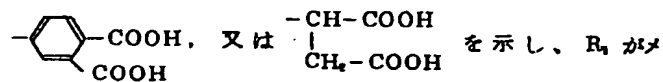


はこの化合物の重合体もしくはこの化合物と他の重合性モノマーとの共重合体含有してなり、硬化させることにより歯質と接着させることを特徴

5



（但し、 R_1 が水素原子の場合、 R_2 は



ものが水中においても歯牙との間で強い接着力を示し、この(1)式で示される化合物の重合体或いはこの化合物と他の重合性モノマーとの共重合体は、それ自体歯の充填剤として使用しても、歯壁と強く接着し、従つて接着不良による隙間の形成、充填剤の脱落がなく、またコンポジット・レジン等の充填物に対する塗布剤乃至接着剤として用いる場合にも、辺縁封鎖性を著しく改良することができ、二次う蝕を効果的に抑制し得る等、歯質の接

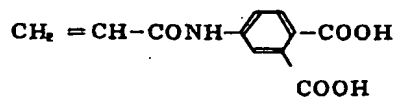
4

とする歯科用接着組成物を提供するものである。

以下、本発明につき詳しく説明する。

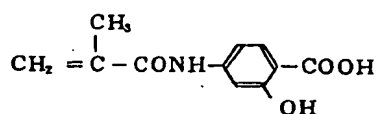
本発明に係る歯科用接着組成物は、上述した(1)式の化合物又はその重合体もしくはこの化合物と他の重合性モノマーとの共重合体（以下、単に“重合体”と称する）を含有するもので、その使用に当り硬化させることにより歯牙に接着させるものであり、それ自体歯牙に対する充填剤、歯列矯正用接着剤等として、或いはコンポジット・レジン等の充填物や矯正用接着剤等を歯牙に接着させる接着剤として下塗り（塗布剤）に使用するなど、歯牙に対する接着の目的で用いる。

この場合、(1)式の化合物としては、その1種を単独で使用しても、2種以上を組合せて使用しても差支えないが、特に



6

で示される N - 3,4 - ジカルボキシフェニルアクリルアミド、或いは



で示される N - 4 - カルボキシ - 3 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミドが高い接着強度を有し、水中での耐久性も高いことから好適に使用し得る。

本発明において、(I)式の化合物はモノマーとして、又はその重合体（この(I)式の化合物の単独重合体もしくは他の重合性モノマーとの共重合体）として歯科用接着組成物中に含有され、その使用に際して硬化される。

本発明の歯科用接着組成物のその他の成分としては、接着組成物の種類、使用目的などにより相違するが、その種類や目的等に応じて通常配合される公知の成分が使用し得る。

例えば、接着性充填剤として使用する場合には、重合性モノマーとして(I)式の化合物のみを用い、

7

にシリカ、ガラスビーズ、アルミナ、石英粉末等の無機質フィラー（好ましくは粒径 100 μm 以下のもの）、或いは樹脂との結合を向上させるためこれらフィラーを γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤で処理したもの、それに硬化剤、重合禁止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の所望の成分も使用され得る。

なお、硬化剤としてアミンと過酸化物、或いは p - トルエンスルフィン酸と過酸化物等を組合せて用いる場合には、重合性モノマーとして(I)式の化合物のみを使用するのであればこれをほぼ 2 等分し、その一方にアミンや p - トルエンスルフィン酸等の一方の硬化剤、他方に過酸化物等の他方の硬化剤を加え、また他の重合性モノマーに(I)式の化合物又は重合体を混合することにより使用するのであれば、同様にこの他の重合性モノマーをほぼ 2 等分し、その一方に前記一方の硬化剤、他方に前記他方の硬化剤を加え、(I)式の化合物又は

9

特開昭56- 61471(3)

使用に当つて硬化剤の存在下に重合、硬化させることにより接着性充填剤としての用途に供することとできるが、通常は(I)式の化合物もしくはその重合体を他の重合性モノマーと混合しておき、使用時に硬化剤の存在下で重合、硬化させる方法が採用され、この場合他の重合性モノマーとしてメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジ又はトリ又はテトラエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2'-ビス（メタクリロキシフェニル）プロパン、2,2'-ビス〔4 - （3 - メタクリロキシ） - 2 - ヒドロキシプロポキシルフェニル〕プロパン、スチレン、1,3 - ブタンジオールジメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ドリモタクリル酸トリメチロールプロパン、ビスオキシエチレン化ビスフェノール A ジアクリレート等が配合される。また必要に応じ粘度、硬化速度、重合収縮等の調節のため(I)式の化合物を含む重合性モノマーのポリマーやオリゴマーが配合され、更

8

その重合体は 2 等分したいずれか一方もしくは双方に混合することにより製造することが好ましい（これらは使用時に混合して用いる）。この場合、他の成分もその一方もしくは双方に混合する。また、紫外線増感剤を用い、紫外線により硬化させる場合には所用の全ての成分を混合することにより製造できる。

この場合、(I)式の化合物又はその重合体の配合量は、特に限定されないが、前記他の重合性モノマーを用いる場合であればこの他の重合性モノマーに対して 1 ~ 30 重（重量重、以下同じ）、特に 2 ~ 15 重とすることが好ましい。1 重より少ないと接着効果が乏しく、また 30 重より多く添加すると硬化体の硬さが減少することがある。なお、重合性モノマーの配合量は組成物全体の 10 ~ 45 重、無機質フィラーの配合量は組成物全体の 55 ~ 85 重とすることが好ましい。

また、本発明組成物を歯牙と従来のコンポジット・レジン等の充填物などとを接着させるための接着剤として用いる場合には、エタノール、エチ

ルエーテル、クロロホルム等の有機溶媒中に(1)式の化合物又はその重合体を全体の1～15%含有させることにより製造することができ、また前記他の重合性モノマー中に(1)式の化合物又はその重合体を全体の1～15%含有させることにより製造するようにしてもよい。更に、前記充填剤と同様の処方に製造し、使用することもできる。なお、(1)式の化合物又はその重合体の含有量は少なすぎても多すぎても接着効果が得にくくなる。

本発明の歯科用接着組成物は、その種類、目的等に応じて硬化、使用するもので、例えば充填剤として使用する場合には充填すべき窩洞内に接着組成物(充填剤)を充填硬化させ、また歯科用充填物と歯牙との間の接着に用いる場合は、例えば窩洞形成後、この接着組成物を窩壁に塗布し、次いで所定の充填物を充填、硬化する等の方法で使用する。

而して、本発明に係る歯科用接着組成物は、前記(1)式の化合物の重合体の歯質に対する接着性が良く、水中或いは唾液中においても高い接着力を

保持する。従つて、口腔内での耐久性が良好で、例えば充填剤として用いられた場合、口腔内のように湿潤し、しかも温度変化の激しい環境下においても長期間に亘つて歯牙に強固に接着し、またコンポジット・レジンや歯列矯正用接着剤等の下塗り(塗布剤)として接着の目的で使用される場合も歯牙に強固に接着すると共に、コンポジット・レジンや矯正用接着剤等とも強く接着し、従つて歯牙との間に隙間が生じることが確実に防止され、辺縁封鎖性が改良されて、二次う蝕の防止が達成される。

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、下記の例において部はいずれも重量部を示す。

[実施例 1]

下記に示すA～Cの化合物を5%濃度でエタノールに溶解して歯科用接着組成物を調製した。

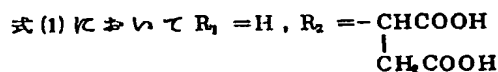
次に、ホルダーに石膏でうめこんだ牛歯表面及びアクリル棒6mm×4mmを研摩機で一定平滑面に仕上げた後、牛歯平滑面を3Mリン酸で30

1 1

秒間処理し、30分水洗し、圧縮空気で乾燥した。次いで、この乾燥歯面に前記歯科用接着組成物を塗布し、乾燥した後、下記処方の接着剤を用いて前記アクリル棒を接着した。室温で1日保存したもの、及び人工唾液中で37℃において7日間保存したものにつき、ストログラフで接着強度を測定した(引張速度5mm/分)。結果を第1表に示す。

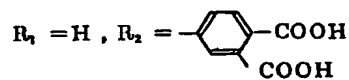
化合物 A :

N-アクリルアスパルテイクアシッド



化合物 B :

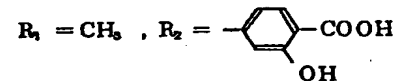
N-3,4-ジカルボキシフェニルアクリルアミド



化合物 C :

N-4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド

1 2



接着剤処方 :

(a)	メチルメタクリレート	2	部
	ポリメチルメタクリレート	0.4	"
	N,N-ジメチル-p-トルイジン	0.04	"
(b)	メチルメタクリレート	2	部
	ポリメチルメタクリレート	0.4	"
	ベンゾイルパーオキサイド	0.04	"

使用時に(a)と(b)とを重量比1:1の割合で混合する。

第 1 表

	接着強度 (Kg/cm)	
	室温 1 日後	人工唾液 7 日後
化合物 A	125	65
B	195	135
C	205	180

第1表の結果より、化合物A～Cは所定の接着強度を与えること、特に化合物B、Cの効果が優

1 3

1 4

れていることが知見された。

〔実施例 2〕

メチルメタクリレート 5 部、ビスオキシエチレン化ビスフエノール A ジアクリレート 5 部、トリアクリル酸トリメチロールプロパン 5 部、N-3,4-ジカルボキシフェニルアクリルアミド 2 部、シラン処理ガラスビーズ（平均粒径 30 μ ）50 部、N,N-ジメチル- ρ -トルイジン 0.3 部をよく混合し、ペースト系とした。また、メチルメタクリレート 5 部、ビスオキシエチレン化ビスフエノール A ジアクリレート 5 部、トリアクリル酸トリメチロールプロパン 5 部、シラン処理ガラスビーズ（平均粒径 30 μ ）50 部、ベンゾイルペーオキサイド 0.3 部をよく混合し、同様にペースト系とした。

上記両ペーストを等量とつて混合すると 5 ~ 6 分で硬化し、1 日後の硬度はパーコール硬度計（934-1 型）で 70 ~ 75 であつた。

また、この組成物（両ペーストの等量混合物）を用いて実施例 1 の牛歯表面とアクリル棒とを接

特開昭 56- 61471(5)

着し、実施例 1 と同様にして接着強度を測定したところ、人工唾液中 1 週間の保存で平均 80 kg/cm^2 の接着強度を示し、牛歯エナメルとよく接着することが判明した。

〔実施例 3〕

ヒト抜去歯の唇面に直径 4 mm、深さ約 2.5 mm の円形窩洞を形成した後、その窩壁を 3 M リン酸で 30 秒間処理し、水洗後乾燥し、実施例 2 の組成物（両ペーストの等量混合物）を充填した。

充填 30 分後に 37 $^{\circ}\text{C}$ の水中に保存し、1 日後に 4 $^{\circ}\text{C}$ と 60 $^{\circ}\text{C}$ のフクシン水溶液中に 1 分間づつ交互に 60 回浸漬するパーコレーションテストを行ない、辺縁封鎖性を試験した。抜去歯を中央で切断し、窩壁と充填物の間に色素（フクシン）の侵入があるかどうかを調べたが、色素の侵入は認められず、良好な結果を得た。

なお、上記組成物を充填する代りに、アダプテイク（ジョンソン & ジョンソン社製商品名）を直接充填した例では、色素（フクシン）が窩壁象牙質または窩底まで侵入した。